

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-050287
(43)Date of publication of application : 20.02.1998

REST AVAILABLE COPY

(51)Int.CI. H01M 2/16

(21)Application number : 08-218068

(71)Applicant : SONY CORP
NIPPON MUKI CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1996

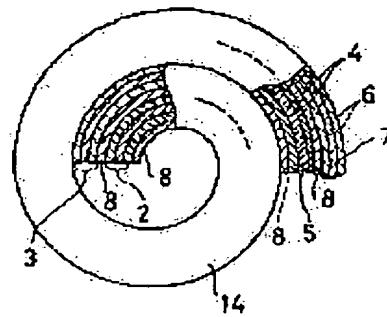
(72)Inventor : MURAYAMA SHIGEKI
ITOUMINARI
SATO EIKICHI
TOMI HIDEMASA
IMOTO HARUJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, SEPARATOR FOR IT, AND MANUFACTURE OF THE SEPARATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent an interelectrode short circuit in a large area even heat is caused by external heating or outside short circuit, by constituting a separator of a specific porous film, in this battery having given constitution.

SOLUTION: In this battery constituted by laminating positive and negative electrodes 2 and 3 via a separator 8, and housing them in a battery case containing a nonaqueous electrolyte the separator 8 is constituted of an inorganic porous film, having a thickness of 10-200 μ , formed of a polyolefine resin (e.g. high density PE) of 20-80wt.%, and an inorganic fine particle (e.g. alumina fine particle) and/or an inorganic fiber of 80-20wt.%. This separator is formed into a sheet state while kneading, heating, and melting the polyolefine resin, inorganic fine particle, and/or an inorganic fiber, and a specific quantity of a mineral oil, and then is extended at least in a uniaxial direction at the melting point of polyolefine resin, or at temperature lower than the softening point, after that, is manufactured by removing mineral oils by extraction and drying it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-50287

(43)公開日 平成10年(1998)2月20日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 2/16

識別記号 庁内整理番号

F I
H 01 M 2/16

技術表示箇所
L
P

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平8-218068

(22)出願日 平成8年(1996)7月31日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(71)出願人 000232760

日本無機株式会社

東京都中央区日本橋本町二丁目6番3号

(72)発明者 村山 茂樹

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 伊藤 文就

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 善▲廣▼ (外1名)

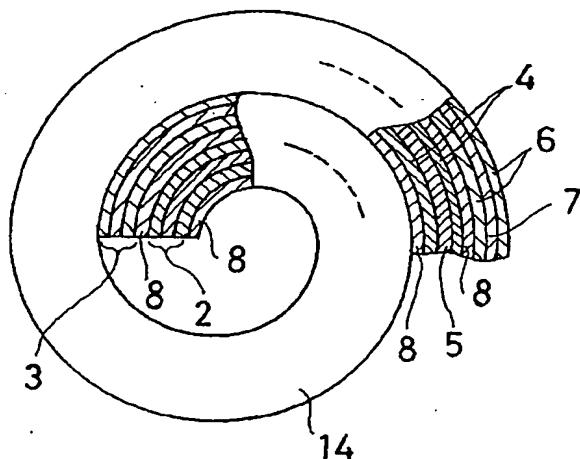
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液電池並びに非水電解液電池用セバレータ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 非水電解液電池の正極及び負極間の直接ショートを防止するようにし、内部ショートが拡大しないようにすることを目的とする。

【解決手段】 正極と負極とをセバレータを介して積層し、非水電解液を含む電池ケース内に収容してなる非水電解液電池のセバレータとして、ポリオレフィン系樹脂20~80wt%と無機粉体及び/又は無機纖維80~20wt%とで構成される厚さ10~200μmの無機質多孔膜からなるセバレータを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂20～80wt%と無機粉体及び／又は無機纖維80～20wt%とで構成される厚さ10～200μmの無機質多孔膜からなることを特徴とする非水電解液電池用セバレータ。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂40～80wt%と無機粉体及び／又は無機纖維60～20wt%とで構成される厚さ10～100μmの無機質多孔膜からなることを特徴とする非水電解液電池用セバレータ。

【請求項3】 前記ポリオレフィン系樹脂が重量平均分子量20万以上の高密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液電池用セバレータ。

【請求項4】 ポリオレフィン系樹脂と無機粉体及び／又は無機纖維及び鉱物オイルからなる混合物に対して該鉱物オイルを30～70wt%とし、該混合物を混練・加熱溶融しながらシート状に成形した後、ポリオレフィン系樹脂の融点もしくは軟化点よりも低い温度で少なくとも1軸方向に延伸し、次に鉱物オイルを抽出除去し、乾燥することを特徴とする非水電解液電池用セバレータの製造方法。

【請求項5】 正極と負極とをセバレータを介して積層し、非水電解液を含む電池ケース内に収容してなる非水電解液電池において、前記セバレータとして請求項1乃至3の何れかに記載の非水電解液電池用セバレータを用いることを特徴とする非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種電子機器等の電源として利用されるリチウムイオン二次電池等の非水電解液電池並びに非水電解液電池用セバレータ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、小型の二次電池は、OA、FA、家電、通信機器等のポータブル電子機器用電源として幅広く使用されており、さらに機器に装着した場合に容積効率がよく、機器の小型化、軽量化につながる二次電池の要求がなされている。一方、大型の二次電池は、ロードレベリング、UPS、電気自動車をはじめ、環境問題に関連する多くの分野において研究開発が進められ、大容量、高出力、高電圧、長期保存性に優れた非水電解液二次電池であるリチウムイオン二次電池が要求されている。

【0003】 リチウムイオン二次電池では、充電時にリチウムイオンが正極の活物質から電解液を経て負極の活物質中に入り込み、放電時は負極の活物質中に入り込んだリチウムイオンが電解液中に放出され、正極の活物質中に再び戻ることによって、充放電動作をおこなっている。

【0004】 従来のリチウムイオン二次電池はエネルギー

一密度を上げるため、活物質を金属箔の集電体の表裏両面に塗布し、正負極電極シートを作製し、ポリエチレンもしくはポリプロピレン等の微多孔性のポリオレフィン樹脂フィルムよりなるセバレータを介して所定の大きさの電極対を多数積層した角型電池構造、あるいは長尺の正負極電極を同上のセバレータを介して巻回した円筒型電池構造のものがほとんどであった。

【0005】 前記微多孔性ポリオレフィン樹脂フィルムからなるセバレータは、高温(140～160°C)状態になると、セバレータに開孔させた微細な孔を閉塞し、その結果、電池内部のイオン伝導を遮断し、その後の電池の温度上昇を防止できる機能(シャットダウン特性)を有しており、延伸、アニール処理を施したポリプロピレンや高密度ポリエチレンからなるセバレータが特公平3-11259号に開示されている。

【0006】 ところが、ポリプロピレンからなるセバレータは無孔化温度(孔がつぶれて閉塞した状態になる温度)が高くて電池内部温度の上昇防止が十分でなく、また、高密度ポリエチレン(超高分子量、高分子量ポリエチレン)からなるセバレータは無孔化温度は低いが膜破れ温度(セバレータに破れが発生する温度)も低いという不都合を有している。そこで、セバレータとして強度を保ちつつ、その融点以上に加熱されると融着する材料を用いることにより、温度上昇時にはセバレータ材料自体が融着することによりその微細孔が閉塞してイオン透過性を失わせ、しかも膜破れ温度と無孔化温度の差を30～35°Cとすることで不都合を改善したセバレータとして、ポリプロピレンや高密度ポリエチレンからなるセバレータに低密度(低融点)ポリエチレンを混合して用いることが特開平5-234578号に開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記特公平3-11259号に開示されている延伸、アニール処理を施したポリプロピレンや高密度ポリエチレンからなるセバレータ及び特開平5-234578号に開示されている低密度(低融点)ポリエチレンを混合したセバレータは、外部加熱、外部短絡、あるいは内部ショートなどにより温度が上昇し、電池内温度が140～160°Cを越えるような場合には正負極電極間の微多孔性ポリオレフィン樹脂フィルムよりなるセバレータがシャットダウンする温度を超えてしまい、完全に熱溶融し、さらに熱分解することによって正負極間が直接ショートし、内部ショートが拡大するという不都合があった。

【0008】 本発明は斯かる点に鑑み、正極及び負極間の直接ショートを防止するようにし、内部ショートが拡大しないようにすることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水電解液電池用セバレータは、ポリオレフィン系樹脂20～80wt

%と、無機粉体及び／又は無機纖維80～20wt%とで構成された厚さ10～200μmの無機質多孔膜からなることを特徴とする。

【0010】また、請求項2記載の非水電解液電池用セバレータは、ポリオレフィン系樹脂40～80wt%と、無機粉体及び／又は無機纖維60～20wt%とで構成された厚さ10～100μmの無機質多孔膜からなることを特徴とする。

【0011】また、請求項3記載の非水電解液電池用セバレータは、前記ポリオレフィン系樹脂が重量平均分子量20万以上の高密度ポリエチレンであることを特徴とする。

【0012】また、請求項4記載の非水電解液電池用セバレータの製造方法は、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体及び／又は無機纖維及び鉱物オイルからなる混合物に対して該鉱物オイルを30～70wt%とし、該混合物を混練・加熱溶融しながらシート状に成形した後、ポリオレフィン系樹脂の融点もしくは軟化点よりも低い温度で少なくとも1軸方向に延伸し、次に鉱物オイルを抽出除去し、乾燥することを特徴とする。

【0013】また、請求項5記載の非水電解液電池は、正極と負極とをセバレータを介して積層し、非水電解液を含む電池ケース内に収容してなる非水電解液電池において、前記セバレータとして請求項1乃至3の何れか記載のセバレータを用いることを特徴とする。

【0014】本発明によれば、セバレータとして、有機質の中に無機粉体及び／又は無機纖維を配しているので、外部加熱あるいは外部ショートによる発熱があっても正極及び負極間は、無機粉体及び／又は無機纖維により絶縁が保たれるので大面積での電極間ショートが起らない。

【0015】また、内部ショートが発生してもセバレータの溶融によるショート部位の拡大が防止されるので、直接的な大面積での電極間ショートを防ぐことができる。

【0016】

【発明の実施の形態】前記のようにセバレータの構成をポリオレフィン系樹脂20～80wt%、無機粉体及び／又は無機纖維80～20wt%とするのは、ポリオレフィン系樹脂が20wt%未満あるいは無機粉体及び／又は無機纖維が80wt%を越える場合は、ポリオレフィン系樹脂がセバレータ全体に均一に分散できず機械的強度が低くなり好ましくなく、また、ポリオレフィン系樹脂が80wt%を越えるかあるいは無機粉体及び／又は無機纖維が20wt%未満の場合は、十分な多孔性が得られず一定温度以上での加熱収縮が大きくなり、また、高温時のセバレータ構造の保持ができなくなり好ましくないからである。

【0017】尚、前記組成において、ポリオレフィン系樹脂が40wt%を越える場合、あるいは無機粉体が6

0wt%未満の場合には、セバレータに均一に孔が開かなくなるため、ポリオレフィン系樹脂は40wt%以下、無機粉体は60wt%以上とするのが好ましい。

【0018】また、前記セバレータの厚さは10μmから200μmの範囲にするのが好ましい。これは、厚さが200μmを越える場合は、電池におけるセバレータの容積が増えて、その結果、活物質の容積が減少する不都合があり、また、厚さ10μm未満の場合は、セバレータ強度が著しく低下して電池の作製が困難になるからである。

【0019】前記ポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン及びこれらの共重合物あるいはこれらの混合物等が使用できる。特に重量平均分子量20万以上の高密度ポリエチレンを使用すれば、加熱収縮によるセバレータの寸法変化がなくかつ成形加工性にも優れたもとなり好ましい。また、重量平均分子量200万以上の高密度ポリエチレンと重量平均分子量20万未満の低密度ポリエチレンをブレンドして重量平均分子量70万以上の高密度ポリエチレンとして使用することもできる。

【0020】前記無機粉体としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、チタン酸カリウム等が使用できる。特に比表面積が大きくて可塑剤兼開孔剤となる鉱物オイルを吸着保持できる無機粉体であれば、鉱物オイル抽出により気孔率（空隙率）を確保すると共にセバレータの骨格となる担体として加熱収縮し難くかつ有機質物が消失した後でもセバレータの形状を保持して電極間の絶縁体となるので好ましい。

【0021】また、無機纖維としては、平均纖維径0.1～20μm、平均纖維長0.1～数十mmのものが使用できる。

【0022】前記鉱物オイルは、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体及び／又は無機纖維及び鉱物オイルの混合物に対して30～70wt%配合され、混合物のシート成形用の可塑剤として、また、有機溶剤により抽出された後の微多孔性シート成形用の開孔剤として働く。

【0023】前記セバレータは、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体及び／又は無機纖維及び鉱物オイルの混合物に対して鉱物オイルを30～70wt%添加し、該混合物を混練・加熱溶融しながらシート状に成形した後、樹脂の融点もしくは軟化点よりも低い温度で少なくとも1軸方向に延伸し、さらに延伸温度以上であって樹脂の融点もしくは軟化点よりも低い温度でアニール処理し、鉱物オイルを抽出除去し、乾燥することにより製造される。

【0024】この時、ポリオレフィン系樹脂と無機粉体及び／又は無機纖維及び鉱物オイルの混合物に対して鉱物オイルが30wt%未満の場合は、セバレータの十分な気孔率が確保できず、70wt%を越える場合は、無機粉体に吸着されない遊離オイルが多くなり成形性が悪

くなる。

【0025】上記開孔剤抽出による微細孔化によれば、孔構造は、膜の表面からほぼ直線的に孔が貫通する貫通構造に対して、網状骨格構造となり高気孔率のものが得られ、電気抵抗を小さくできる。

【0026】また、前記製造方法における延伸は、少なくとも1軸方向に延伸することでシート厚さを10~200μmと薄くして空隙率と機械的強度を向上させることが目的で行われるものであり、延伸倍率は1~10倍程度とし、低温時の加熱収縮及び高温時のセバレータ構造保持に影響しない。

【0027】延伸方法としては、空間延伸（非接触型の延伸）、例えばテンター法、ロール式延伸法等がある。

【0028】その延伸温度条件は、樹脂の融点もしくは軟化点よりも5~50°C低い温度で行う。樹脂の融点もしくは軟化点よりも5°C未満の温度で行うと、樹脂が溶融しないまでも孔がつぶれて多孔膜化できない。また、樹脂の融点もしくは軟化点よりも50°Cを越えて低ければ延伸による結晶化が進まず機械的強度の増加が図れず、また寸法安定性が悪く、延伸応力が高く、延伸時の膜の破断が発生する。

【0029】尚、乾燥後に、延伸温度以上であって樹脂の融点もしくは軟化点よりも低い温度でアニール処理することで、延伸による残留応力が緩和され、残留応力発生により寸法安定性が悪くなることを防止できる。また、同時に機械的強度の向上にも寄与する。熱処理法としては、空間熱処理は緊張状態あるいは飽和状態のどちらでもよい。その熱処理温度条件は、延伸温度より低いと熱処理の効果がなく、樹脂の融点もしくは軟化点以上では孔がつぶれるからである。熱処理時間は数秒~1分程度で十分である。

【0030】

【実施例】次に、図面を参照して本発明非水電解液電池を円筒型リチウムイオン二次電池に適用した具体的実施例につき説明する。

【0031】本例による円筒型リチウムイオン二次電池は、図1、2に示す如く、帯状の正極電極2と負極電極3をセバレータ8を介して渦巻き状に巻回した電極渦巻体14をニッケルメッキを施した鉄板製の円筒形状の電池缶47に収納するようにしたものである。

【0032】この負極電極3は次のようにして作製した。即ち、先ず負極活物質の出発原料として石油ピッチを用い、これを焼成して粗粒状のピッチコークスを得た。この粗粒状ピッチコークスを粉碎して平均粒径20μmの粉末とし、この粉末を不活性ガス中、1000°Cにて焼成して不純物を除去し、コークス材料粉末を得た。

【0033】このコークス材料粉末を90重量部と、接着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合し、負極合剤を調整した。この負極合剤6を

溶剤であるN-メチルピロリドンに分散させて、スラリーとし、この負極合剤スラリーを図1に示す如く厚さ10μmの帯状の銅箔よりなる負極集電体7の両面に均一に塗布し、この溶剤を乾燥後、ローラープレス機により圧縮成形して厚さ190μmの帯状の負極電極原板を得、これを幅55.6mm、長さ551.5mmにカットして負極電極3を得た。

【0034】また、正極電極2は次のようにして作製した。即ち、先ず炭酸リチウム0.5モルを炭酸コバルト1モルと混合し、空気中、900°Cで5時間焼成することによってLiCoO₂を得た。

【0035】このLiCoO₂を正極活物質とし、このLiCoO₂を91重量部、導電剤としてのグラファイトを6重量部、接着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)を3重量部混合して正極合剤4とし、この正極合剤4を溶剤N-メチルピロリドンに分散させてスラリーとした。

【0036】この正極合剤スラリーを、厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体5の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ローラープレス機により圧縮成形して厚み160μmの帯状の正極電極原板を得、これを幅53.6mm、長さ523.5mmにカットして正極電極2を得た。

【0037】本例においてはセバレータ8としてポリオレフィン系樹脂と無機粉体で構成されたものを使用した。このセバレータ8は以下のようにして作成した。先ず、比表面積200m²/g(平均粒径0.02μm)のアルミナ粉体30重量部と、重量平均分子量140万の高密度ポリエチレン15重量部と、鉱物オイル55重量部の混合物を混練・加熱溶融して2軸押出機により0.1mmの膜状に成形した。次に、該無機質膜を140°Cに加熱したテンター式延伸機により縦方向、横方向にそれぞれ延伸し、さらに145°Cの雰囲気中15秒間の空間熱処理を行い、該無機質膜をトリクロロエチレン溶剤に浸漬して膜中の鉱物オイルを抽出除去して、乾燥し、膜厚40μm、高密度ポリエチレン33wt%、アルミナ粉体67wt%からなるセバレータを作製した。

【0038】以上のようにして作製した帯状の負極電極3、帯状の正極電極2と、セバレータ8を用いて、図1に示す如く、負極電極3、セバレータ8、正極電極2、及びセバレータ8の順に積層して4層構造の積層体とし、この積層体をその長さ方向に沿って、渦巻き状に多数回巻回し、その最外周に絶縁シートを巻回して接着テープで固定して電極渦巻体14を形成した。

【0039】また、図2に示す如く、この電極渦巻体14の負極電極3の一側のリード部にニッケルよりなる負極リード46の一端を抵抗溶接により溶着すると共に正極電極2の一側のリード部にアルミニウムよりなる正極リード45の一端を抵抗溶接により溶着した。

【0040】また、ニッケルメッキを施した鉄製の直径18mm、高さ65mmの円筒状の電池缶47aを用意し、この電池缶47aの底部に絶縁板を挿入した後、図2に示す如く、この電池缶47aに電極渦巻体14を挿入収納した。この場合、電池蓋47bに設けた正極端子49及び負極端子50に正極リード45及び負極リード46のそれぞれの他端をそれぞれ溶接した。

【0041】そして、この電池缶47aの中にプロビレンカーボネイト50重量%とジエチルカーボネイト50重量%との混合溶媒中にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解させてなる電解液を5.0g注入し、この電極渦巻体14に含浸させた。その後、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池蓋47bを電池缶47aにかしめることで、この電池蓋47bを固定し、円筒型のリチウム二次電池を作製した。

【0042】また、この電池蓋47bにこの密封型の電池ケース47の内圧が所定値より高くなったときに、この内部の気体を抜く安全弁装置48を設けた。

【0043】この安全弁装置48は電池蓋47bの中央部に設けた電解液注入口に例えば厚さ5μmのステンレス箔よりなる開裂板48aを開裂板ホルダー48bで密閉固定したものである。

【0044】本例によれば、セバレータ8として高密度ポリエチレンとアルミナ粉末からなるセバレータを使用しているので、このセバレータ8は外部加熱あるいは外部ショートによる発熱があっても正極電極2及び負極電極3間はこのセバレータ中のアルミナ粉末により絶縁が保たれるので大面積での電極間ショートが起らしない利益がある。

【0045】また、本例によれば、内部ショートが発生してもセバレータ8の溶融によるショート部位の拡大が防止されるので、直接的な大面積での電極間ショートを防ぐことができる。

【0046】因みに、上述実施例のリチウムイオン二次電池は、図3に実線で示す如く200°C以上になっても電池電圧は常温時の例えば4.2Vであったが、上述実施例のセバレータ8を厚さ40μmの微多孔性ポリプロピレンのフィルムとし、その他は上述実施例と同様に構成した比較例のリチウムイオン二次電池の電池電圧は図3に破線で示す如く160°C以上では常温時の例えば

4.2Vより0Vに急激に低下した。

【0047】尚、上述実施例においてはセバレータ8として高密度ポリエチレンとアルミナ粉末からなるセバレータを使用したが、このセバレータの代わりにポリプロピレン、ポリブテン等と酸化チタン、チタン酸カリウム粉末あるいは繊維等から構成されるセバレータを使用したときにも上述実施例同様の作用効果が得られた。

【0048】また、上述実施例では本発明をリチウムイオン二次電池に適用した例につき述べたが本発明をその他の非水電解液電池に適用できることは勿論である。

【0049】また、本発明は上述実施例に限ることなく、本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成が取り得ることは勿論である。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、セバレータとして、ポリオレフィン系樹脂と無機粉末及び/又は無機繊維から構成されるセバレータを使用しているので、外部加熱あるいは外部ショートによる発熱があっても正極電極及び負極電極間は、セバレータを構成する無機粉末及び/又は無機繊維によって絶縁が保たれるので大面積での電極間ショートが起らしない利益がある。

【0051】また、本発明によれば、内部ショートが発生してもセバレータの溶融によるショート部位の拡大が防止されるので、直接的な大面積での電極間ショートを防ぐことができる利益がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明非水電解液二次電池の一実施例の要部の説明に供する拡大断面図である。

【図2】上記非水電解液二次電池の一実施例の分解斜視図である。

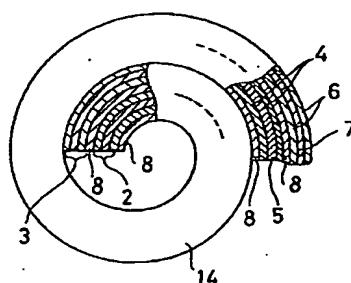
【図3】本発明の説明に供する電池特性を示す線図である。

【符号の説明】

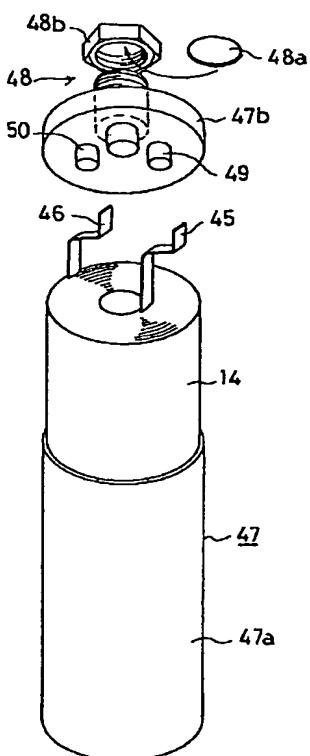
- 2 正極電極
- 3 負極電極
- 4 正極合剤
- 5 正極集電体
- 6 負極合剤
- 7 負極集電体
- 8 セバレータ

(6)

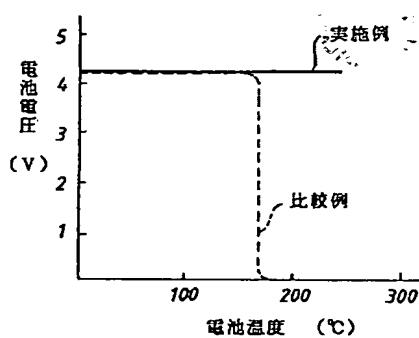
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 英吉

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

(72)発明者 富 英正

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

(72)発明者 井本 春二

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox